# CST AVAILABLE COPY

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

2001-316179

(43) Date of publication of application: 13.11.2001

(51)Int.Cl.

CO4B 35/49 HO1L 41/187

(21)Application number: 2000-133066

(71)Applicant: TDK CORP

(22)Date of filing:

02.05.2000

(72)Inventor: KOSEKI KENJI

### (54) PIEZOELECTRIC CERAMIC COMPOSITION

### (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a piezoelectric ceramic composition having high piezoelectro striction constant, excellent in mechanical strength, especially suitable for a piezoelectric effect applied electric parts for an actuator.

SOLUTION: The piezoelectric ceramic composition is characterized in that the composition formula is represented by Pbx Bay Srz {(B3+1/2B5+1/2) a Tib Zrc}O3,  $0.93 \le x \le 0.97$ ,  $0.02 \le z \le 0.06$ ,  $0.02 \le a \le 0.04$ ,  $0.43 \le b \le 0.47$ , 0.47,  $0.5075 \le c \le 0.55$ , (wherein a+b+c=1.00,  $0.97 \le (x+y+z) \le 1.005$ ), the ingredient of B3+ is one kind of Sb, Bi, and La, and principal ingredient of B5+ is one kind of Nb, and Ta.

### **LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

21.02.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (JP)

## (12) 公開特許公報(A)

(D)特許出銀公開母号 特開2001-316179 (P2001-316179A)

(43)公開日 平成13年11月13日(2001.11.13)

(51) Int.CL'		織別配号	FΙ		デ	-72-)*(参考)
C04B	35/49		C04B	35/49	K	4G031
					H	
					L	
H01L	41/187		HOIL	41/18 1	01E	

審査請求 未請求 請求項の数2 OL (全 6 頁)

(21)出顯番号	特獻2000-133066( P2000-133066)	(71)出庭人 600003067
		ティーディーケイ株式会社
(22)出籍日	平成12年5月2日(2000.5.2)	東京都中央区日本橋1丁目13番1号
		(72) 発明者 小関 健二
,		東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティ
		ーディーケイ株式会社内
		(74)代理人 100083297
		<b> </b>
		Fターム(参考) 40031 AA05 AA06 AA09 AA11 AA12
		AA14 AA15 AA32 AA34 AA35
		BA10

### (54) 【発明の名称】 圧電磁器組成物

### (57)【要約】

【課題】高い圧電歪定数を有し、機械的強度に優れ、特にアクチュエータ用圧電応用電子部品に好適な圧電遊器 組成物を提供すること。

【解決手段】圧電磁器組成物において、組成式がPbx・Bay・Srz ( (B''<sub>1/2</sub>・B''<sub>1/2</sub> ) a・T 1 b・Zrc ) O, で表され、0.93≦x≦0.97、0.02≦z≦0.06.0.02≦a≦0.04、0.43≦b≦0.47.0.5075≦c≦0.55(但しa+b+c=1.00で、0.97≦(x+y+z)<1.005)であり、B''成分としてSb.Bi.しaのうち一種、B''成分としてNb、Taのうち一種を主成分としたことを特徴とする。

### 【特許請求の範囲】

【詰求項1】組成式がPbx·Bay·Srz〔(B' ,/2 ・B'',/2 )a・Tib・2 r c ) O』で表され、  $0.93 \le x \le 0.97.0.02 \le z \le 0.06$  $0.02 \le a \le 0.04.0.43 \le b \le 0.47$ 0.5075≦c≦0.55(但しa+b+c=1.0 0°C, 0, 97 ≤ (x+y+2) <1, 005) °C a

B"成分としてSb、Bi、Laのうち一種、B"成分 としてNb、Taのうち一種を主成分としたことを特徴 10 とする圧電磁器組成物。

【請求項2】前記組成式において、前記(B"1/2 · B "1/2 ) tt, (Sb1/2 + Nb1/2 ). (B11/2 - N b1/2 ), (La1/2 ·Nb1/2 ). (Sb1/2 ·Ta v2 ) のいずれかであり、Aサイト成分 (x+y+2) と、Bサイト成分 (a+b+c) の比 (A/B比) が (). 97~(). 99の範囲にあることを特徴とする請求 項1記載の圧電磁器組成物。

### 【発明の詳細な説明】

### [0001]

【発明の居する技術分野】本発明はチタン酸ジルコン酸 鉛を主成分とする圧電遊器組成物に係り、高い圧電歪定 数を有し、機械的強度に優れ、特にアクチュエータ用圧 電応用電子部品に好適な圧電磁器組成物に関するもので ある。

### [0002]

【従来の技術】従来より、アクチュエータ用圧電応用電 子部品に用いられる圧電磁器組成物としては、PbT: 〇、-Pb2r〇。を主成分とした組成に、添加物とし て、例えばSb、O。、Nb、O。、WO。などを僅か 30 ることができる。 に添加したものが知られている。

【0003】またPbの一部をBa. Sr、Ca. La で置換したものや、第三成分としてPb(Nェハ・N  $b_{2/3} > O_2$ . Pb  $\{Mg_{1/2} - Nb_{2/2} \} O_3$  &&C 一部置換して複合ペロブスカイト化合物化したものが知 ろれている。

【①①①4】更に、現在知られている圧電磁器組成物の 結晶粒径が比較的大きく、2、5 μm~4、0 μmのも のが一般的に知られている。しかし、特にアクチュエー タ用途として結晶粒径が大きいと機械的強度が弱く、素 40 た。 子の振動で圧電応用電子部品の破損が発生するととが知 られている (特願平11-264741号)。

### [0005]

【発明が解決しようとする課題】ところで従来より知ち れている圧電磁器組成物は、結晶粒径を小さくするため に、原料粉の粒径を小さくし、更に、焼成温度を下げて 調整する方法が一般的に実施されているが、圧電歪特性 が低いという問題があった。またこの圧電歪特性の低い という問題を添加物の種類等で解決しようとする試みも されているが、添加物の作用で主粒子の表面に不要な結 50 【0014】そして得られた評価用素子をインビーダン

晶粒界成分が増加し、焼結体強度や弾性振動体性能を劣 化せしめ、製品の信頼性に問題が発生する。

【0006】そこで本発明の目的は、圧電歪特性や焼箱 性を損なうことなく、結晶位径を小さくし、過酷な条件 で使用されても、高信頼性の、例えば圧電アクチュエー タの如き圧電歪応用製品を得ることができる圧電磁器組 成物を提供することである。

### [0007]

【課題を解決するための手段】前記目的を達成するた め、本発明では、組成式がPbx・Bay・Srz [(B'',,, ·B'',,, )a·Tib·2rc]O, で 表され、0.93≤x≤0.97、0.02≤z≤0.  $06, 0, 02 \le a \le 0, 04, 0, 43 \le b \le 0, 4$ 7. 0. 5075≦c≦0. 55 (但しa+b+c= 1.  $00\tau$ , 0.  $97 \le (x+y+z) < 1$ . 005) であり、B"成分としてSb、B! Laのうち一種、 Bい成分としてNb、Taのうち一種を主成分とした圧 電磁器組成物である。

【0008】また、前記組成式において、(B''1/2 -20 B"1/2 ) & (Sb1/2 · Nb1/2 ), (Bi1/2 · Nb1/2 ), (La1/2 · Nb1/2 ). (Sb1/2 · T a,/2 ) のいずれかであり、Aサイト成分(X+Y+ 2) と、Bサイト成分 (a+b+c) の比(A/B比) がり、97~0、99の範囲とするものである。 【①①09】とれにより、圧電歪定数の大きい、結晶粒 径の小さい、素体の抗折強度の大きい圧電磁器組成物を 提供することができる。

【①①10】また過酷な条件で使用しても、高信頼性 の、圧電アクチュエータの如き圧電歪応用製品を提供す

### [0011]

【発明の実施の形態】本発明の実施例について説明す る。出発原料として高純度 (99.5%以上) なPb O. T.O. . ZrO. . CoO. Nb. O. . Ta. O, Sb, O, Biz Oz, Laz Oz, WOz, BaCO, 、SrCO。を用い、焼成後の成分が表1に 示す所定の組成になるように秤畳し、ボールミルにて湿 式混合を行った。それから混合粉を空気中にて850℃ の温度で仮焼成した後に、ボールミルにて湿式粉砕し

【0012】次に、このようにして得られた粉末に有機 バインダーを加え造粒を行い、3000kg/cm\*の 圧力で直径16.5mmの円板に成形した。そしてこの 成形体を空気雰囲気中で1150℃の温度で焼成した。 【0013】とのようにして得られた鯨結体を厚さ0. 6 mmに研磨した後、得られた素子の両面に銀の焼付電 極を形成後、直径14.3mmに外周加工した。そして との試料に120℃の絶縁油中で、電圧3kv/mm、 30分の条件で分極処理を行った。

特闘2001-316179

(3)

スアナライザーにより素子静電容置(C)、共振周波数 (fr)、反共振国波数(fa)を測定した。この測定 結果をもとに電気機械結合係数 (kr)、比誘電率 (E s)、圧電歪定数(Dan)を日本電子材料工業会標準規\*

3

\*格(EMAS-6100) に進鍵して計算より求めた。 【0015】得られた結果を表1に示す。

[0016]

【表1】

_	Ψ,	_	-		-	_				_	_	_	_	_	_	_	_	_	_	_	_	_	_	_
ALCORDAN A	EU SAVES	<b>核的效果(Ke/m²)</b>	8.7	8.5	10.3	3 V E	30.5	2.01	13.0	12.6	13.7	10.4	10.8	10.3	10.4	13.3	10.7	10.3	101	10.8	11.2	10.0	10.1	16.3
		(on) 照例提供	12	8 8	8'1	1.3	1.8	87	1.0	6.8	6.7	77	1.8	1.3	7.7	1.8	1.2	1.3	12	1.1	1.2	1.2	1.5	1.8
***************************************	DEEPAR	(4/0_1,660_1)	200.4	3.8.2	। স্থা	g VGT	800.4	200.3	6 '25i	173. 3	136.1	111.7	i vai	इ पद्ध	re.0	344.3	<b>2m</b> 4	82.4	21A 8	IRG P.	(63.2	185.4	146.3	158.4
		Krœ	Ş	98	黟	8	£	u	n	23	æ	ಕ	ß	24	83	29	79	28	83	92	55	£	93	63
		A/B	1.000	023 10	089 10	0.000	Q 590	0 990	Q DEN	0.883	0,000	Q. 830	0.990	Q 030	Q 933	0.030	0,833	OF 050	Q 930	a. OTO	a 570	0.936	a. ESD	1.08
	数的の数と	(w1%)	William Cont	なし	ココ	zt.	าะ	าะ	45	าะ	at	าน	ተደር	むし	าะ	ない	なし	/II	なし	12.	がし	78.	なし	. 1%
	270:2	٥	G. 5680	के हरहरा	9.5275	a. 6275	A 5875	0, 8220	0, 63,60	Q. 5075	a ers	Q. 5880	Q. 5800	Q 5100	0, 5000	Q. 4950	0.5275	0.5800	0.5273	O. 5339	0.5725	0.5300	0.3259	0.5550
	T10,#	Q	0.000	0.535	0.63	0.6555	0.4555	0.4300	O. ABED	8 4525	6.4825	<b>6.</b> 4250	B. 6800	a. etoo	G. 4200	0. CEEO	0.4555	Q. 40XD	0.4365	0, 2500	a 4ers	O. 4593	0.4550	0.533
्।०००) १४ इत	(3) 12 11. (B)	ĸ	10.0:4%	10 to : 10 to 1	50 to: 4(45)	න භාණය	59 D-9/86	20 '0: <b>9:55</b>	BC 10 : QU'SS	\$\$Kb.40, 64	Serbio od	30 TH 91 TS	<b>क्र क</b> न्द्रभुष्ठ	30 TO: QUES	SBKB-50.02	20 D:9X93	\$513:0.02	ZD 10:10,143	20 To:10K1S	80 TO: STREET	70 D:03T	क्षकःक ध्य	হঙ কংথমাঃ	SPAP: A CE
	2	23	80	6.62	1 KB	£.01	G. id	£.06	an	10 W	ያ ነላ	16 D	30 O	0.00	S PA	BA	0.04	Q 04	D CO	0.64	PO 73	9.00	20	8
	2	¥	0	٥	0	٥	0	<b>\$</b>	0	0	0	0	0	0	0	1 0	0	٥	0.91	•	•	•	•	-
	2	×	96 5	} 38 B	ያ ወ፤	83.0	0.93	88.0	0.83	0 CB	0.53	0.35	0.06	Q (5)	435	Q. 98	6.05	0.05	684	0.83	0.63	0.07	0.91	0.995
	英		(配本項) 1 *	(IAMTH) 2 1	= 8 (HADA))	(RASSA)) > •	CARREST S	((ATTA)) 9	(Identical) 4	()45(5) 8	0 (EXEC)	10 CLEXED	11 (SEGNO)	12 (1935)(1)	ा त्राध्यम्	OWNER H	(16-1436) ST	()क्ष्मिना अर +	CLASSICAL) SE	0.465(25.) 88	(18 (X.1830)	0.69426) 66	# 21 (HDR8810	0.63000 83.0

晶粒子径(Gs)を定査型顕微鏡により計測した写真を 赤す。

【()()18】図1は衰1における試料番号No. 1の従 楽例を示し、図2は同じく試料No. 2の比較例を示 し、図3は同じく試料No.5の本発明の実施を示し、 図4は同じく試料No.7の本発明の実施例を示し、図 . 5は同じく試料No. 8の本発明の実施例を示す。表1 の各試料についてその結晶粒径を測定した。

【①①19】本発明の圧電磁器組成物では、原に日本工 素規格JiS 1601-1981によった3点曲け強 50 させるものであって、積層アクチュエータ用素材として

【0017】又、図1~図5により、圧電磁器素体の結 40 度試験により機械的強度の評価を行った。すなわち図6 に示す如く、長さL=15mm、幅W=5mm. 厚さt = 1. 5 mmの試験片 ! を作成し、これをスパン I = 1 ()mmの支点上に置き、この支点間の中心に荷重を徐々 に連続的に増加して、試験片1が破壊したときの最大荷 重をP(kgf)とすると、その抗折強度σを次式  $\sigma = 3Pi/2wt' (kgf/mm')$ により算出し、表上に示す値を得た。 【①①2①】本発明では、圧電歪定数D.1の値を高いレ ベルとし、結晶粒径を小さくし、素体の抗折強度を向上 の圧電歪定数D,,が160×10-11 m/v以上であ り、更に抗折強度が10.0kg/mm゚以上を確保し ないと、補煙型圧電アクチュエータ電子部品としては十 分な変位が得られなかったり、製造上、あるいは勁作中 に割れ・欠け等が発生し、信頼性に問題が発生するこ

と、また電気機械結合係数 k c が7 i) %未満であると十 分な値の圧電歪定数Daaを確保することができないこ と、等を解決する。

【0021】表1より明らかなように、試料香号No. いはaが()。()2モル未満の場合は、抗折強度が弱い。 しかしaが(). ()2モル以上の場合は試料No. 5、N o. 6に示す如く、抗折強度が10.0kg/mm\*以 上と大きいことがわかる。

【()()22】aが()、()4そルを超えると、試納No. 9に示す如く、電気機械結合係数 k r 及び圧電歪定数 D ,,がそれぞれ70%未満。160×10-14 m/v (以 下160という) 未満と小さいことがわかる。

[0023] bが0.43モル未満の場合、試料No. D.,がそれぞれ70%、160未満と小さいことがわか

【①①24】bが①.47モルを超えると、試斜No. 13に示す如く、電気機械結合係数kr及び圧電歪定数 D., がそれぞれ?0%、160未満と小さい値である。 【0025】cが0.5075モル未満の場合. 試料N o. 13に示す如く、電気機械結合係数 k r 及び圧電歪 定数 D., がそれぞれ70%、160未満と小さいことが わかる。

【0026】cが0、55モルを超えると、試斜No. 10に示す如く、電気機械結合係数 k r 及び圧電歪定数 D., がそれぞれ70%、160未満と小さいことがわか る。

【0027】xが0.93モル未満の場合、試料No. 3に示す如く、電気機械結合係数 k r 及び圧電歪定数 D 」がそれぞれ70%、160未満と小さいことがわか

【0028】xが0、97モルを超えると、試料No. 4に示す如く、電気機械結合係数kr及び圧電歪定数D 1,がそれぞれ70%、160未満と小さいことがわか る.

【0029】zが0、02モル未満の場合、試料No. 4に示す如く、電気機械結合係数 k r 及び圧電歪定数 D ...がそれぞれ70%、160未満と小さいことがわか る。

【()()3()] 2が(). ()6モルを超えると、試納No. 3に示す如く、電気機械結合係数 k r 及び圧電歪定数 D .,がそれぞれ70%、160未満と小さいことがわか る.

【0031】そしてA/Bが0.97モル未満の場合、

試料No.21に示す如く、電気機械結合係数Kr及び 圧電歪定数D,がそれぞれ70%、160未満と小さい ことがわかる。

【0032】A/Bが0、99モルを超えると、試料N o. 22に示す如く、電気機械結合係数 k r 及び圧電歪 定数Dュがそれぞれ70%、160未満と小さいことが わかる。

【0033】(B'',,, ・B'',,, ) において、B''を Bi又はLaで置換しても、試料No. 18、No. 1 1の従来例及びNo. 2に示す如く、従来例の場合ある 10 9に示す如く、電気機械結合係数 k r 及び圧電歪定数 D .,が70%、160以上と大きく、統新強度が10.0 kg/mm'以上の大きな、十分な特性のものが得られ

> 【() () 3.4 】更にB\*\*をTaに置換しても、試斜No. 15に示す如く、電気機械結合係数 k r 及び圧電歪定数 D., が70%。160以上と大きく、抗折強度が10. ① kg/mm<sup>1</sup>以上の大きな、十分な特性のものが得ら

【0035】とのように、本発明により、過酷な条件で 16に示す如く、電気機械結合係数kr及び圧電歪定数 20 使用しても、例えば圧電アクチュエータのような、高信 賴性の圧電歪応用製品を製造することができる。しかも 本発明により、圧電磁器素体用として大きく変位するア クチュエータや、薄小小型である積層型圧電磁器素体と して破損や欠けなどの発生しない圧電電子部品が製品化 でき小型で高信頼性で低コストの圧電部品が提供でき る。

[0036]

【発明の効果】本発明により下記の効果を奏することが できる。

【 () () 3 7 】電気機械結合係数 K r や圧電歪定数 D ...等 の圧電歪特性の良好な、結晶粒径の小さい、素体の抗折 強度の大きい圧電磁器組成物を提供することができる。 【①①38】過酷な条件で使用しても高信頼性の圧電歪 応用製品を製造提供することができる。圧電磁器素体用 として大きく変位するアクチュエータや、薄小小型であ る積層型圧電磁器素体として破損・欠けなどの発生しな い圧電電子部品が製品化でき、小型で高信頼性、低コス トの圧電部品を提供できる。

【図面の簡単な説明】

40 【図1】従来例の圧電磁器素体の電子顕微鏡写真であ

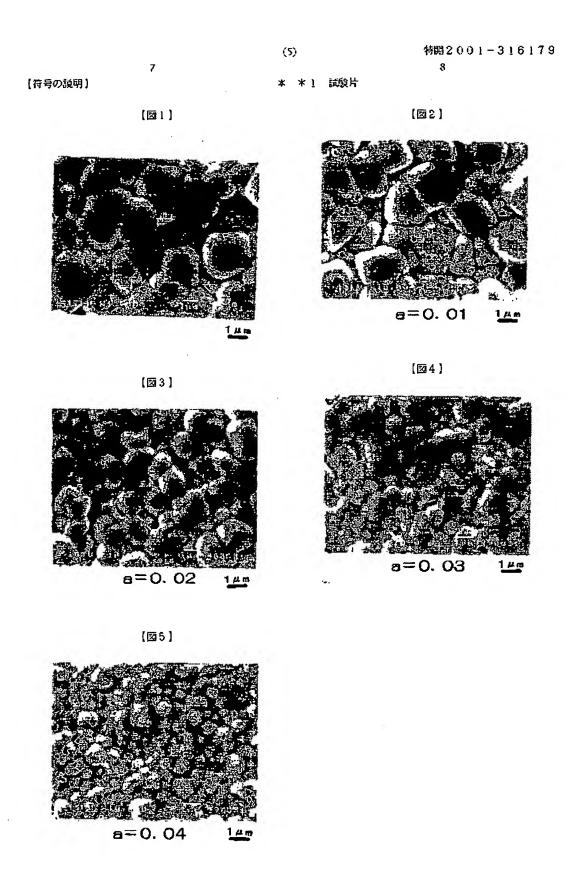
【図2】試料No.2の圧電磁器素体の電子顕微鏡写真

【図3】試料No.5の圧電磁器素体の電子顕微鏡写真 である。

【図4】試料No. 7の圧電磁器素体の電子顕微鏡写真 である。

【図5】試料No. 8の圧電磁器素体の電子頻敞鏡写真 である。

50 【図6】3点曲け強度試験説明図である。



**試験**性が破壊したときの最大荷葉をP(E<sub>E</sub>() とすると 気折強度 a=3P(/23) \* (E<sub>E</sub>(/mm<sup>4</sup>)

# This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning Operations and is not part of the Official Record

# **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:
☐ BLACK BORDERS
☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
☐ FADED TEXT OR DRAWING
BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

# IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.